

A study on the crystallinity of AlN single crystals by heat treatment

Seung-Min Kang[†]

International Graduate School of Design Convergence, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

(Received June 12, 2017)

(Revised June 13, 2017)

(Accepted June 15, 2017)

Abstract AlN single crystal was thermally treated at 1200°C and 1500°C in the ambient gas of nitrogen. AlN single crystal was obtained by sublimation growth process using by a facility having a growth part which was heated by RF (Radio Frequency) induction heating. In this report, the optical microscopic results taken from thermally treated AlN single crystal and FWHM (Full width of half maximum) measured by DCXRD (Double crystal X-ray Diffractometry) were reported.

Key words AlN, Single crystals, Heat treatment, FWHM, Sublimation growth process

열처리에 따른 AlN 단결정의 결정성에 관한 연구

강승민[†]

한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

(2017년 6월 12일 접수)

(2017년 6월 13일 심사완료)

(2017년 6월 15일 게재확정)

요 약 고주파 유도 가열 장치를 이용하여 승화법으로 성장된 AlN 단결정을 질소 분위기 하에서 1200°C와 1500°C에서 열처리하였다. 열처리 후 단결정 시편들의 표면을 광학현미경으로 관찰하였으며, DCXRD(Double crystal X-ray Diffractometry)를 이용하여 FWHM(Full width of half maximum) 값을 측정하여 결정성의 변화를 평가하였다.

1. 서 론

성장된 단결정은 고온의 열이력을 거쳐 성장하기 때문에 열응력 분포가 균일하지 못하거나, 성장시 온도의 불균일성으로 인하여 원자 배열의 균일성이 저하되기도 한다. 이러한 결정내부의 원자배열의 균일성을 측정할 수 있는 방법 중 하나는 DCXRD(Double crystal X-ray Diffractometry)를 이용하여 FWHM(Full width of half maximum) 값을 측정하여 원자 배열의 균일성을 평가할 수 있다.

이를 이용하여 본 연구에서는 진공 중에서 특정 온도에서 열처리 후 결정의 표면 상태의 변화와 결정 내부의 원자배열의 균일화 가능성[1-5]에 대하여 고찰하여 보았다. 단결정의 시편을 준비하고, 이를 일정 온도에서 열처리 한 후 XRD 측정을 통하여 변화를 알아보고자 하였다.

2. 실험

승화법(Sublimation process)으로 성장된 AlN 단결정을 시편으로 준비하였다. 결정성 평가를 위하여 결정의 품질이 좋지 않은 시편을 사용하였으며, 단결정은 성장 온도 2000~2100°C에서 질소를 사용하여 분위기 조절을 수행하였고, 50~760 torr의 압력조건에서 성장을 시도하였다[6, 7]. 결과적으로 얻어진 성장속도는 약 5~30 $\mu\text{m/hr}$ 의 속도로 성장된 결정이었다.

시편의 크기는 약 10 mm 이내의 것을 사용하였으며, 도가니 내에 시료를 위치시키고, 가열하여 1200°C, 760 torr에서 6시간, 1500°C, 80 torr의 온도에서 유지시간을 6시간, 24시간의 조건에서 열처리를 하였다. 또한 시편은 동시에 성장된 하나의 결정에서 얻어진 절편 중 바로 이웃하여 절단된 시편(Fig. 4의 열처리 전 측정용) 들을 사용하였다.

열처리 후 시편은 1 μm 크기의 다이아몬드 연마재로 연마된 시편을 사용하였으며, 금속 현미경으로 관찰하여 시편의 표면의 변화를 관찰하였다. 또한, DCXRD(Double

[†]Corresponding author
E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

crystal X-ray Diffractometry, Xpert Pro/PANalytical, Netherlands)를 이용하여, FWHM(Full width of half maximum) 값을 측정하여 결정성의 변화를 평가하였다. 측정 모드는 오메가 축을 scan axis로 하여 scan 영역은 17.7305° ~ 17.9807° 의 범위이고, step size는 0.0002° , step time은 0.1 sec로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1500°C 에서 6시간 동안 열처리한 시편과 하지 않은 시편에 대한 현미경 사진이다. Fig. 1의 (a)의 화살표 표시 부분에서와 같이 육안으로 관찰되는 탄소 불순물을 확인하였으며, 희미하게 보이는 상들은 시편의 뒷면이 투과되어 관찰되는 이미지이다. 열처리 후 Fig. 1(b)에서 관찰되는 것처럼 탄소 불순물이 거의 사라지는 것을 알 수 있다. 실험 공정에서 도가니로 그래파이트

도가니를 사용하고 있고, 성장용 원료(Carbothermal 법으로 제조, $D_{50} < 1 \mu\text{m}$, Tokuyama Co. Ltd., Japan)는 제조 공법상 원료중 탄소 함유량이 높기 때문에 탄소의 불순물이 다량 혼입 가능성이 높다고 사료된다. 불순물이 Fig. 1의 (c)는 열처리 후 DCXRD를 이용하여 FWHM 값을 측정한 결과를 보인 것으로서 Fig. 4에서와 같이 열처리 전 시편의 측정값 보다 급격한 변화를 얻어낼 수 있었다.

Fig. 2는 1500°C 에서 24시간 동안 열처리한 AlN 단결정에 대한 광학현미경 사진으로, 열처리 전의 시편상에는 관찰이 되지 않은 많은 연마 자국들이 열처리 후에 나타난 모습을 알 수 있었다. 이는 열처리를 통하여 시편의 표면이 손상 또는 열부식을 일으키기 때문으로 사료되며, 사진의 아래 부분의 결정 가장자리 또한 열에 의해 부식이 된 모습을 관찰할 수 있었다. Fig. 2의 (c) 또한 열처리 후 DCXRD를 이용하여 FWHM 값을 측정하여 보인 것으로서 열처리 전(Fig. 4)과 다른 결과를

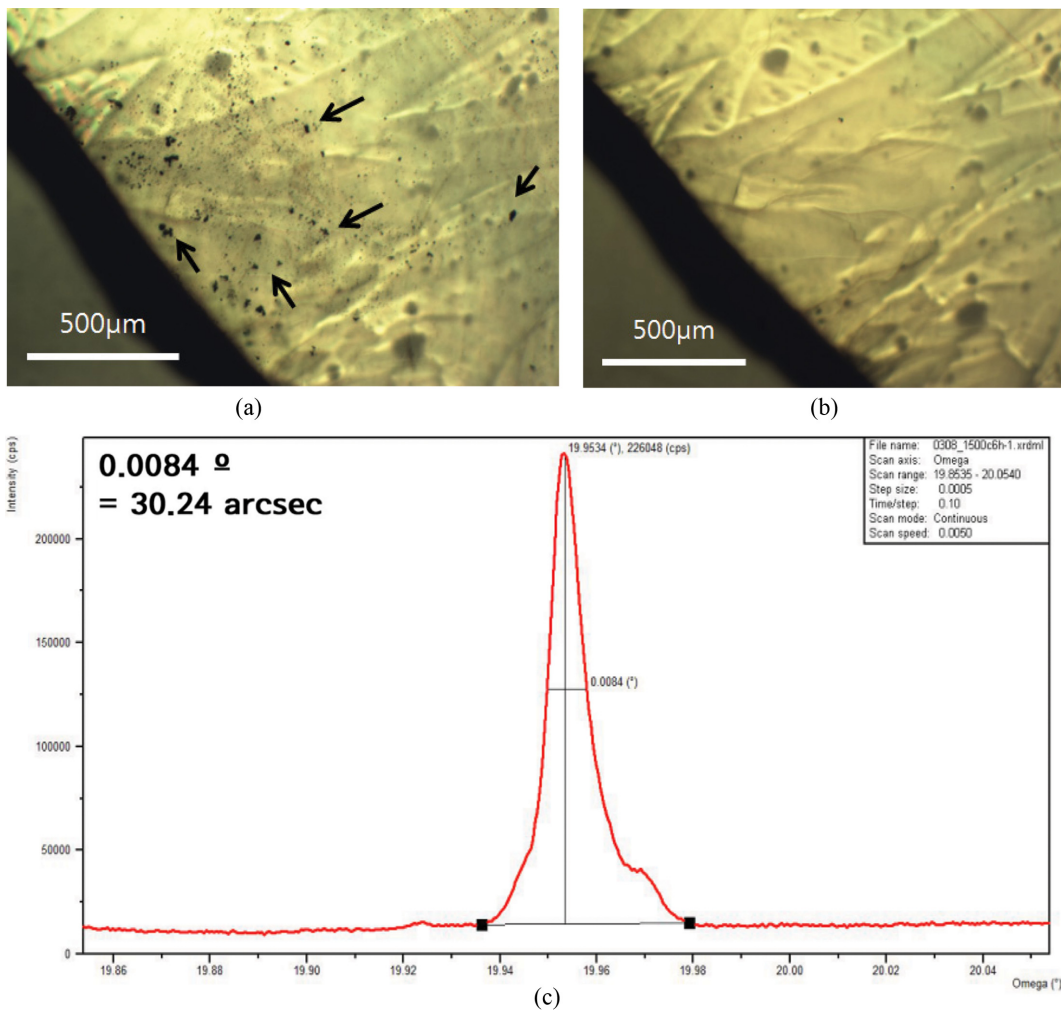


Fig. 1. Optical micrographs of (a) before and (b) after heat treatment at the temperature of 1500°C for 6 hours under 80 torr in N_2 atmosphere. Arrows point out the impurities such as carbon. (c) DCXRD rocking curves of sample after heat treatment.

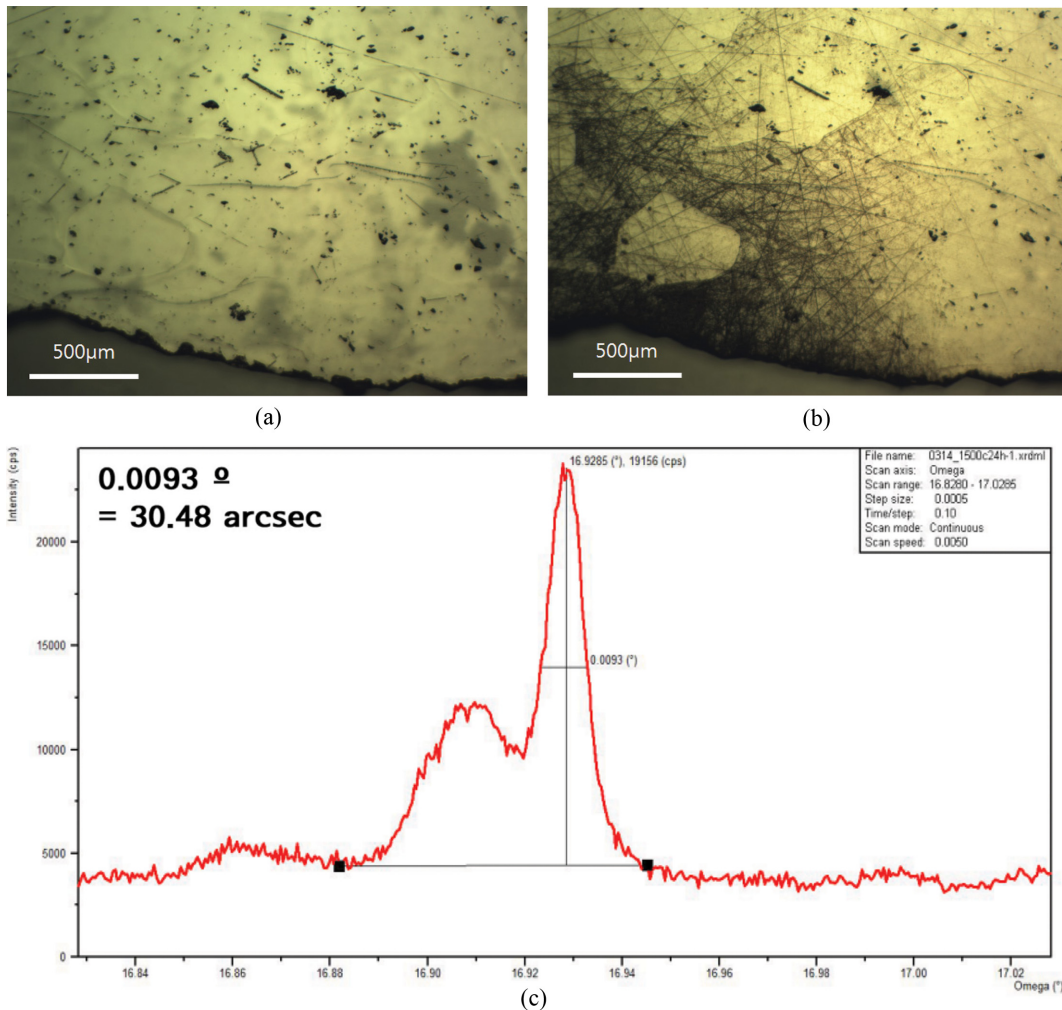


Fig. 2. Optical micrographs of AlN crystal samples (a) before and (b) after heat treatment at the temperature of 1500°C for 24 hours under 80 torr in N₂ atmosphere. Thermally damaged region was shown in (b) after heat treatment. (c) DCXRD rocking curves of sample after heat treatment.

얻어낼 수 있었다. 1500°C에서 열처리 할 때의 분위기 압력은 질소가스를 사용하여 80 torr로 유지하였으며, 시편의 상태와 시편 주위의 증기압의 차이에 따라 표면의 불순물들이 증발 또는 휘발하는 양상을 나타낸다고 사료 된다.

Fig. 3의 사진은 1200°C에서 6시간 동안 열처리 한 시편의 모습을 보인 것이다. 열처리 시 압력은 대기압을 유지하였다. 1200°C와 1500°C에서 각각 6시간 동안 열처리한 시편을 비교해 보면, 온도를 낮게 유지한 경우에 시편의 변화가 적었음을 알 수 있었으며, 또한 공정 압력이 높기 때문에 표면에서의 반응성 또한 낮아지기 때문이라고 사료되며, 80 torr의 낮은 압력하에서는 열처리 시간에 따라 시편의 표면 변화가 크게 나타난다고 사료 된다.

열처리 결과 세 경우 모두 DCXRD 측정 값이 급격하게 감소하였고, 이는 열처리를 통하여 원자들의 재배열

가능성이 매우 큼을 알 수 있었으며, 성장된 결정에 대한 열처리 공정은 AlN 단결정 성장에 있어서 중요한 요소가 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

Table 1과 같은 조건으로 열처리 온도를 두 경우로 하여 AlN 결정을 열처리한 후 광학현미경으로 관찰하고 XRD 분석을 통하여 결정성을 평가하였다. DCXRD 분석 결과를 보면 열처리를 통하여 FWHM 값이 급격한 변화 양상을 보였으며, 이는 열처리 공정이 결정성이 양호한 결정을 얻을 수 있는 방법으로 활용될 수 있음을 알 수 있다. 열처리 공정을 적용하여 성장 후 고품질의 결정을 제조하기 위한 공정으로 필요한 공정이 될 수 있음을 알았다.

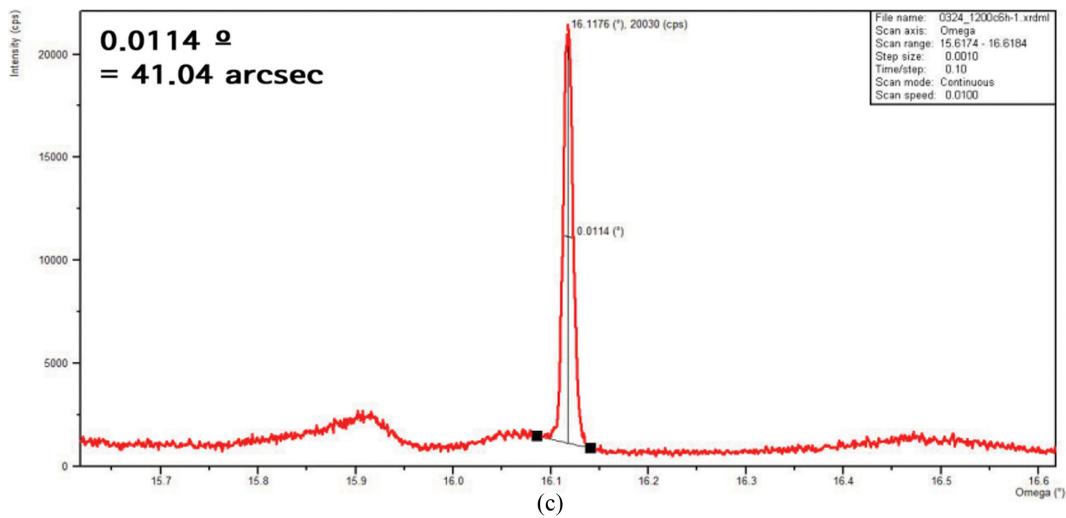
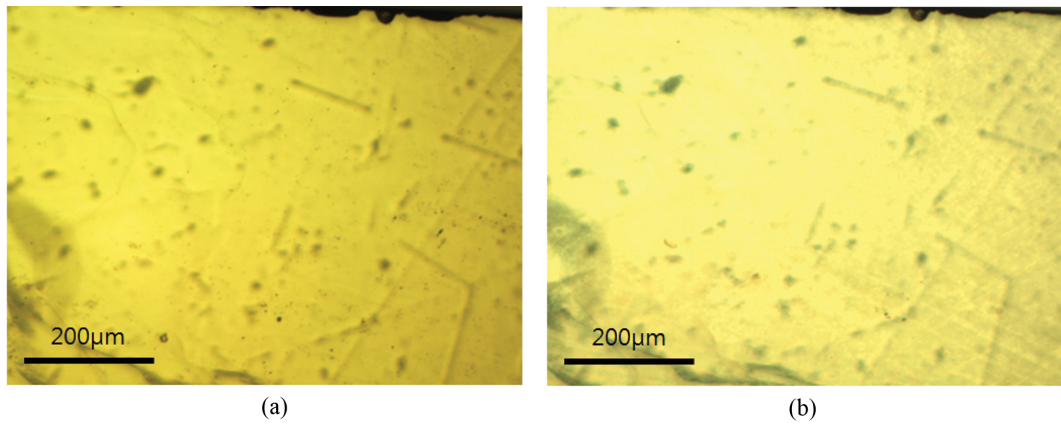


Fig. 3. Optical micrographs of AlN crystal samples (a) before and (b) after heat treatment at the temperature of 1200°C for 6 hours under 760 torr in N₂ atmosphere. (c) DCXRD rocking curves of sample after heat treatment.

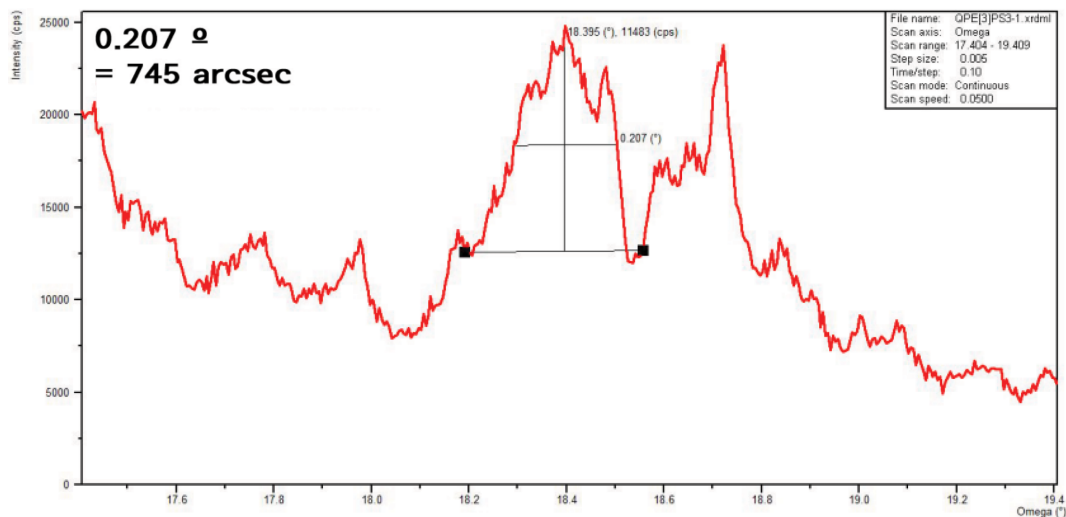


Fig. 4. DCXRD rocking curves of sample before heat treatment.

열처리에 대한 최적 조건의 확립에 있어서는 본 연구와 선행 연구[3]를 통하여 열처리에 대한 최적 조건을 확보하려는 연구들 수행하였으나, 향후 연구를 수행함으

로서 AlN 단결정의 최적 열처리 조건을 확립할 수 있을 것이며 최적의 열처리 조건을 모색할 수 있는 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 1
FWHM results for each samples in heat treatment condition

Heat treatment condition	FWHM before heat treatment (arcsec)	FWHM after heat treatment (arcsec)
	745	-
1200°C, 760 torr, 6 hrs -		41.04
1500°C, 80 torr, 6 hrs -		30.24
1500°C, 80 torr, 24 hrs -		30.48

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 전략적핵심소재기술개발사업으로 수행되었습니다(과제번호 10043791, “광전소자 및 전력소자용 AlN 단결정 제조 기술”).

References

- [1] S.M. Kang, “A study on the heat treatment process for AlN single crystals grown by PVT method”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Techol.* 27 (2017) 65.
- [2] Z. Wang, L. Xiao, R. Liang, S. Shen, J. Xu and J. Wang, “Single-crystal-like GdNdOx thin films on silicon substrates by magnetron sputtering and high-temperature annealing for crystal seed layer application”, *AIP Advances* 6 (2016) 065221.
- [3] Y.J. Joo, C.H. Park, J.J. Jeong, S.M. Kang, G.Y. Ryu, S. Kang and C.J. Kim, “Microstructure analyses of aluminum nitride (AlN) using transmission electron microscopy (TEM) and electron back-scattered diffraction (EBSD)”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Techol.* 25 (2015) 127.
- [4] K. Takashi, I. Yuta, T. Kazuma, H. Yukihiro, C. Yoshitaka, N. Tetsuro, T. Hiroyuki, K. Mikihiro, I. Tsuguo and I. Hirokazu, “Thermal annealing effects on ultraviolet luminescence properties of Gd doped AlN”, *J. of Appl. Phys.* 117 (2015) 63105-1.
- [5] C.H. Lin, Y. Yasuhiro, M. Hideto and H. Kazumasa, “Fabrication of high-crystallinity a-plane AlN films grown on r-plane sapphire substrates by modulating buffer-layer growth temperature and thermal annealing conditions”, *J. of Crystal Growth* 468 (2017) 845.
- [6] S.M. Kang, “Morphological study on non-seeded grown AlN single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Techol.* 22 (2012) 265.
- [7] S.M. Kang, “A study on the growth of AlN single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Techol.* 23 (2013) 279.